

# **EFFECTO DEL USO DE AGENTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA SOBRE LAS PROPIEDADES MECANICAS DEL POLI (METACRILATO DE BUTILO) OBTENIDO VIA POLIMERIZACION EN EMULSION Y MICROEMULSION.**

J. A. Mendiola-Gonzalez, M. Rabelero<sup>\*</sup>, E. Mendizábal, J. E. Puig.

Universidad de Guadalajara, Departamentos de Ingeniería Química y Química, Blvd. Marcelino García Barragán # 1451, Guadalajara Jal., México, 44430. e-mail: [mrabelero@hotmail.com](mailto:mrabelero@hotmail.com).

## **Introducción.**

El metacrilato de butilo es de los monómeros más comúnmente usados para llevar a cabo estudios de polimerización en emulsión debido a que tiene una baja solubilidad en agua, de casi 3.2 mM a 70° C y la cual es comparable con la del estireno. También tiene una alta constante de propagación ( $1243 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 70° C, comparado con la del estireno que es  $480 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para el estireno). Esto lo convierte en un monómero convencional para la polimerización en emulsión. Algunos autores han reportado resultados para la polimerización en emulsión del metacrilato de butilo usando como agente tensoactivo el dodecil sulfato de sodio (SDS). Si este monómero se polimeriza por microemulsión, es de esperarse que se mejoren las propiedades mecánicas. Por otra parte el uso de agentes de transferencia de cadena para la síntesis de homopolímeros con capacidad para formar películas homogéneas, esta tomando gran importancia debido a su uso potencial en pinturas, recubrimientos y otros materiales de uso cotidiano. Para que estos polímeros puedan formar películas, las moléculas del látex deben de ser capaces de difundirse a través de la interfase entre las partículas para lograr una buena adhesión entre las mismas. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización del poli(metacrilato de butilo) mediante polimerización en emulsión y microemulsión, con la adición de dos agentes de transferencia de cadena (tetrabromuro de carbono y terbutil mercaptano) a distintas concentraciones, desde 0.1 hasta 0.4 % masa con respecto al monómero. También se estudia el efecto que tiene tanto el tipo de agente de transferencia de cadena como la concentración del mismo sobre las propiedades mecánicas (tensión).

## **Sección Experimental.**

Las reacciones de síntesis se llevaron a cabo en un reactor automático marca Hell equipado con sistema de calentamiento/enfriamiento, agitación mecánica y sistema de suministro de nitrógeno para mantener atmósfera inerte. Los métodos empleados en la síntesis fueron polimerización en emulsión y microemulsión, y ambas fueron termoiniciadas con persulfato de potasio a 70° C. La relación másica de BMA se mantuvo constante y se varió la proporción de los agentes de transferencia de cadena con respecto al BMA, desde 0.1 hasta 0.4 (% masa). La conversión final se determinó por gravimetría, el tamaño de partícula mediante dispersión de luz cuasielastica (QLS), la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el peso molecular mediante cromatógrafo de permeación en gel (GPC). Finalmente, la caracterización mecánica se realizó mediante pruebas de tensión y dureza.

## **Resultados y Discusión.**

Las conversiones obtenidas tanto en emulsión como en microemulsión fueron altas, siendo ligeramente mayores las obtenidas mediante microemulsión (> 90%) que las de

emulsión (> 82%). La tabla 1 reporta las conversiones alcanzadas para cada sistema como función de la cantidad de agente de transferencia de cadena utilizado. Como se puede apreciar, para una misma concentración del agente de transferencia, la conversión en el proceso de emulsión se ve afectada (disminuye), mientras que en microemulsión el efecto no es tan significativo. En esta misma tabla se reporta el tamaño de partícula obtenido para cada sistema, y como se puede apreciar, los tamaños son menores en microemulsión (< 37 nm) que en emulsión (> 91 nm), lo cual era de esperarse por las características propias de cada método de polimerización.

Tipo y concentración del agente de transferencia de cadena	Emulsión		Microemulsión	
	Conversión (%)	Dp <sub>z</sub> (nm)	Conversión (%)	Dp <sub>z</sub> (nm)
0 % CBr <sub>4</sub>	88	113.9	98	35.5
0.1 % CBr <sub>4</sub>	84	91.9	92	36.9
0.2 % CBr <sub>4</sub>	82	128.7	97	35.7
0.3 % CBr <sub>4</sub>	84	122.7	97	34.6
0.4 % CBr <sub>4</sub>	98	125.1	97	31.3
0 % tBM	88	113.9	98	35.5
0.1 % tBM	96	147.8	83	31.8
0.2 % tBM	85	112.5	84	30.6
0.3 % tBM	82	129.5	95	30.7
0.4 % tBM	97	131.0	94	31.3

**Tabla 1.** Conversión y tamaño de partícula obtenidos de las distintas reacciones llevadas a cabo con BMA y los agentes de transferencia de cadena CBr<sub>4</sub> y tBM.

Las mediciones de calorimetría diferencial de barrido no mostraron diferencias importantes en los valores de las Tg's, tanto en emulsión como en microemulsión. Esto es debido a que se en ambos casos se tiene el mismo homopolímero, por lo tanto es de esperarse que la Tg sea similar para ambos sistemas (entre 37°C y 40°C aproximadamente).

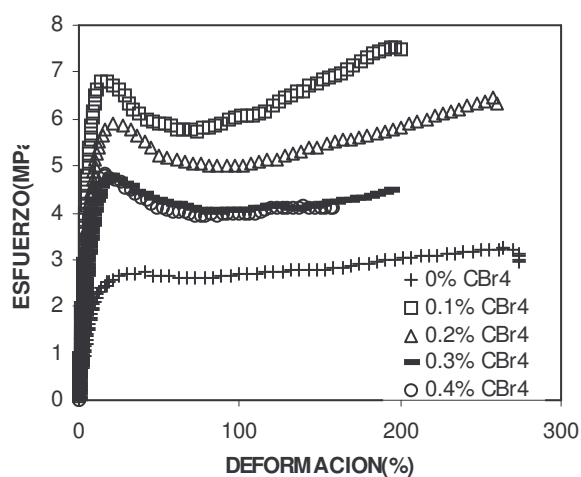
La Tabla 2 muestra el efecto de la concentración de ambos agentes de transferencia sobre el peso molecular y la dureza, para ambos procesos de polimerización. Es claro que al agregar el agente, disminuye el peso molecular para ambos casos, pero para la polimerización en emulsión, el descenso es mas marcado. Por otra parte, cuando se incrementa la concentración del agente, disminuye el peso molecular, y para ambos procesos el tBM provoca una mayor disminución del peso molecular. Esto es debido al alto valor de la constante de transferencia.

Los resultados de las pruebas mecánicas de tensión se reportan en las figuras 1 a 4. En las dos primeras se reportan los resultados obtenidos por polimerización en microemulsión, mientras que en las otras dos los obtenidos por emulsión. En general se puede apreciar que mediante polimerización en microemulsión se obtienen mayores módulos de Young, esfuerzo máximo y deformación en la fractura, que los obtenidos por emulsión para una misma composición del agente de transferencia de cadena. Además, cuando se utiliza el tBM se observan menores deformaciones pero mayores esfuerzos a la tensión, para ambos métodos de polimerización. Esto es atribuido a la concentración del agente de transferencia y por lo tanto, a los pesos moleculares. Estos resultados muestran también que cuando se lleva a cabo la síntesis de un mismo

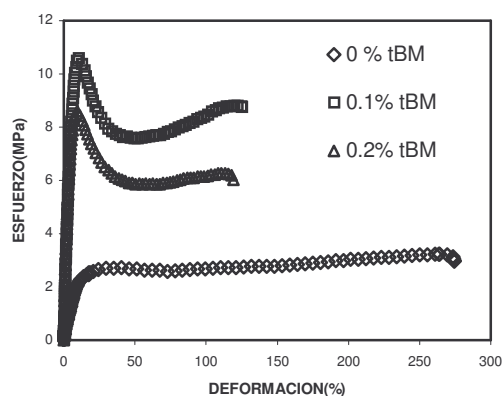
polímero por microemulsión, se mejora sustancialmente sus propiedades con respecto las obtenidas mediante polimerización en emulsión debido fundamentalmente al tamaño de los dominios (partículas), ya que al ser más pequeños, se logran matrices más compactas.

Sistema	IP ( $M_w/M_n$ )	$M_n$ (Dalton)	$M_w$ (Dalton)	Dureza (Shore A)
$\mu$ Em 0% CBr <sub>4</sub>	1.6870	819,200	1,375,200	74.6
$\mu$ Em 0.1% CBr <sub>4</sub>	1.0389	888,560	923,080	83.4
$\mu$ Em 0.2% CBr <sub>4</sub>	1.0631	540,420	574,500	84.3
$\mu$ Em 0.3% CBr <sub>4</sub>	1.2122	408,290	494,950	81.9
$\mu$ Em 0.4% CBr <sub>4</sub>	1.0740	251,810	270,440	72.6
$\mu$ Em 0.1% tBM	1.7093	109,130	186,540	66.8
$\mu$ Em 0.2% tBM	1.3114	69,262	90,829	63.9
$\mu$ Em 0.3% tBM	1.2944	54,589	70,660	73.6
$\mu$ Em 0.4% tBM	1.6703	34,707	57,791	69.8
Em 0% CBr <sub>4</sub>	1.2076	977,430	1,180,300	67.1
Em 0.1% CBr <sub>4</sub>	1.1400	700,060	800,986	71.0
Em 0.2% CBr <sub>4</sub>	1.0626	341,270	362,640	69.1
Em 0.4% CBr <sub>4</sub>	1.3579	131,900	179,110	56.1
Em 0.1% tBM	1.0173	273,470	278,190	57.2
Em 0.2% tBM	1.0243	185,100	189,600	57.8

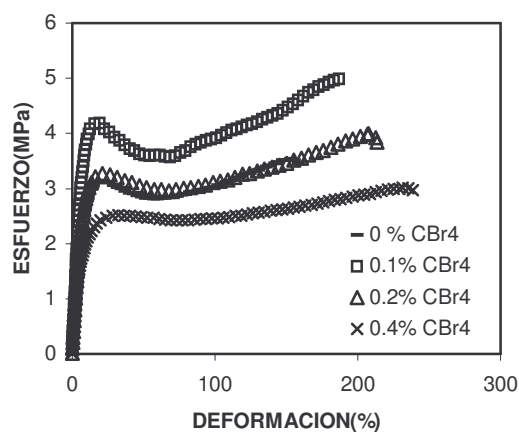
**Tabla 2.** Pesos moleculares y dureza del producto final obtenidos de las distintas reacciones llevadas a cabo con BMA y los agentes de transferencia de cadena CBr<sub>4</sub> y tBM.



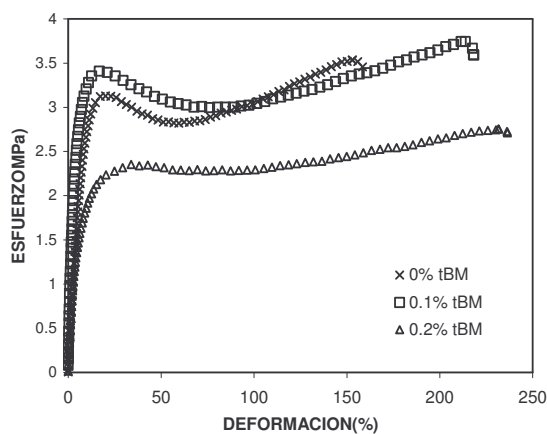
**Figura 1.** Efecto de la concentración del tetrabromuro de carbono sobre las propiedades de esfuerzo-deformación del BMA obtenido mediante polimerización en microemulsión.



**Figura 2.** Efecto de la concentración del terbutil mercaptano sobre las propiedades de esfuerzo-deformación del BMA obtenido mediante polimerización en microemulsión.



**Figura 3.** Efecto de la concentración del tetrabromuro de carbono sobre las propiedades de esfuerzo-deformación del BMA obtenido mediante polimerización en emulsión.



**Figura 4.** Efecto de la concentración del terbutil mercaptano sobre las propiedades de esfuerzo-deformación del BMA obtenido mediante polimerización en emulsión.

## **Conclusiones.**

Con base en los resultados obtenidos, se puede establecer que se obtuvieron altas conversiones con tamaños de partícula característicos de cada método de polimerización: bajos en microemulsión y altos para emulsión. Los barridos de calorimetría muestran la presencia de una sola temperatura de transición vítrea con muy ligeros desplazamientos a mayores cantidades del agente, lo cual confirma la presencia del homopolímero de poli(metacrilato de butilo). El análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC) muestra altos valores cuando no se usan agentes de transferencia de cadena (típico de ambos métodos de polimerización) y disminuyen en función de la proporción del agente de transferencia. Además se aprecia que cuando se utiliza terbutil mercaptano la disminución del peso molecular es más pronunciada, lo cual es de esperarse por el alto valor de la constante de transferencia de esta sustancia. Finalmente, las pruebas de tensión muestran una tendencia a mayores valores del módulo, del esfuerzo máximo y del punto de ruptura conforme disminuye la cantidad del agente de transferencia. Esto es debido a que el agente de transferencia abate el peso molecular, lo que trae como consecuencia que las propiedades del polímero, al ser función de la longitud de la cadena, se vean afectadas en proporción a tal disminución. También se observa que, al igual que con los pesos moleculares, la disminución de las propiedades es mayor cuando se utiliza terbutil mercaptano como agente de transferencia de cadena.

## **Agradecimientos.**

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología el apoyo otorgado para la realización de este trabajo mediante el proyecto de investigación con referencia G38725-U.

## **Referencias.**

- S. Beuermann, M. Buback, T. P. Davis, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, A. Kajiwar, B. Klumpermann, G. T. Russell, *Macromolecules Chemical Physic.*, 2000, 201, 1355.
- J. M. Geurts, P. E. Jacobs, J. G. Muijs, S. J. J. G. Van Es, A. German, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 61, 9.
- K. Tauer, H. Muller, C. Schellenberg, L. Rosengarten, *Colloids Surface A.*, 1999, 153, 143.
- A. M. Van Herk, In *Polymeric Dispersions : Principles and Applications*, NATO Advanced Science Institute Series, Asua, J. M., Editorial Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1997, 335, 17.